

Более подробное сообщение будет опубликовано.

Автор приносит глубокую благодарность А. А. Киселеву за полезные советы и М. И. Петрашень за внимание к работе и обсуждения.

Литература

- [1] R. Renner. Z. Phys., 92, 172, 1934.
- [2] J. A. Pople, H. C. Longuet-Higgins. Mol. Phys., 1, 372, 1958.
- [3] J. A. Pople. Mol. Phys., 3, 16, 1960.
- [4] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. Изд. «Мир», М., 1969.
- [5] А. А. Киселев, А. Н. Петелин. Вестн. ЛГУ, № 22, вып. 4, 1970.
- [6] А. А. Киселев, А. Н. Петелин. Тр. Междунар. симпозиума по теории электронных оболочек атомов и молекул, Вильнюс, 1969.
- [7] G. Herzberg. Disc. Farad. Soc., 35, 77, 1963 (пер. Г. Герцберг. УФН, 88, 675, 1966).
- [8] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.

Поступило в Редакцию 25 марта 1970 г.

УДК 535.37

ФЛУОРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ РЕГИСТРАЦИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СПЕКТРОВ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕНТРЫ СВЕЧЕНИЯ ДВУХ ТИПОВ

Т. В. Веселова, А. С. Черкасов и В. И. Широков

В ряде случаев в изучаемом объекте одновременно присутствуют люминесцирующие центры двух сортов (центры I и II), имеющие различные спектры излучения [1], и возникает необходимость получить индивидуальные спектры люминесценции этих центров.

Ранее [2] нами был предложен способ вычисления индивидуальных спектров по измеренным суммарным спектрам люминесценции, флуорометрической фазы и относительной глубины модуляции.

В настоящей работе описывается значительно менее трудоемкий способ прямой регистрации индивидуальных спектров, основанный, как и первый способ, на различии средних длительностей люминесценции центров I и II. Заметим при этом, что различие длительностей обязательно имеет место, если центры одного типа либо получают энергию возбуждения от центров другого типа, либо образуются в результате тех или иных изменений, претерпеваемых непосредственно возбуждаемыми центрами за время, сравнимое с длительностью возбужденного состояния.

Предлагаемый способ регистрации заключается в следующем. Аналогично тому, как это делается при флуорометрическом измерении длительности возбужденного состояния, исследуемый объект возбуждается светом, промодулированным по синусоидальному закону с высокой частотой [3]. Переменная составляющая люминесценции, преобразованная фотоумножителем в электрический сигнал, регистрируется с помощью линейного фазового (синхронного) детектора, для которого, как известно, выходное напряжение ($U_{\text{вых.}}$) связано с входным напряжением ($U_{\text{вх.}}$) соотношением

$$U_{\text{вых.}} = k_1 U_{\text{вх.}} \cos(\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{вх.}}), \quad (1)$$

где k_1 — постоянная, $\varphi_{\text{к}}$ и $\varphi_{\text{вх.}}$ — фазы коммутирующего и входного напряжений. Если $U_{\text{вх.}}$ — сумма двух синусоидальных напряжений $U_{\text{вх.1}}$ и $U_{\text{вх.2}}$ с фазами $\varphi_{\text{вх.1}}$ и $\varphi_{\text{вх.2}}$, то

$$U_{\text{вых.}} = k_1 [U_{\text{вх.1}} \cos(\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{вх.1}}) + U_{\text{вх.2}} \cos(\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{вх.2}})]. \quad (2)$$

Из (2) следует, что при

$$\varphi_{\text{к}} = 90^\circ + \varphi_{\text{вх.2}}, \quad (3)$$

$$U_{\text{вых.}} = k_1 U_{\text{вх.1}} \sin(\varphi_{\text{вх.2}} - \varphi_{\text{вх.1}}), \quad (4)$$

а при

$$\varphi_{\text{к}} = 90^\circ + \varphi_{\text{вх.1}}, \quad (5)$$

$$U_{\text{вых.}} = k_1 U_{\text{вх.2}} \sin(\varphi_{\text{вх.2}} - \varphi_{\text{вх.1}}), \quad (6)$$

9*

т. е., что при $\varphi_{\text{вх.1}} \neq \varphi_{\text{вх.2}}$ и соответствующем выборе фазы коммутирующего напряжения одно из слагаемых входного напряжения оказывается «подавленным» и выходное напряжение становится пропорциональным другому слагаемому входного напряжения.

Если длительности люминесценции центров I и II не равны друг другу, то будут не равны и фазы φ_1 и φ_2 переменных составляющих их свечений, и, при известных φ_1 и φ_2 рассмотренное выше свойство фазового детектора позволяет проводить раздельную регистрацию индивидуальных спектров этих центров свечения.

В условиях реальной задачи φ_1 и φ_2 , как правило, не известны. Они могут быть определены путем измерения фазы свечения на коротковолновом и длинноволновом краях суммарного спектра с точностью, определяемой степенью преобладания на этих участках свечения центров того или другого типа [2].

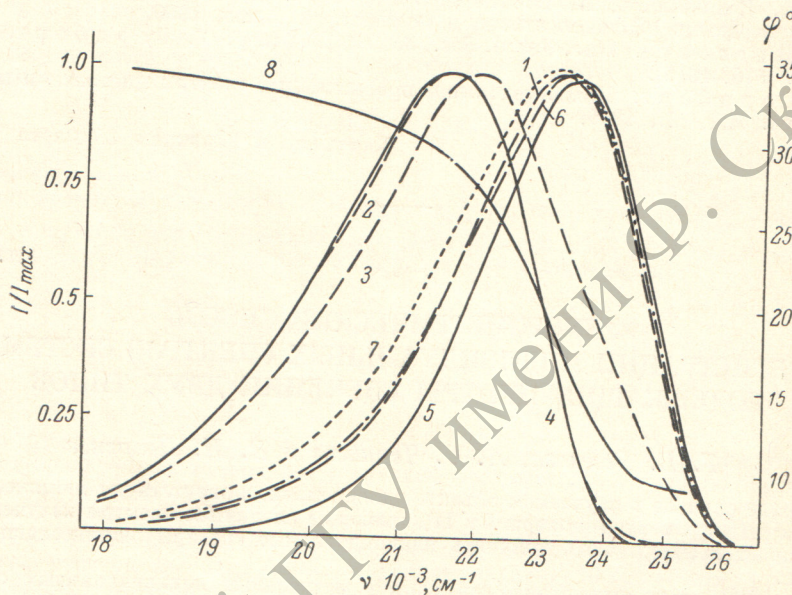


Рис. 1.

1—7 — спектры флуоресценции растворов в этаноле; 1 и 2 — «чистых» растворов 3-ацетиламино-N-метилфталимида (I) и 3,6-диацетиламино-N-метилфталимида (II); 3 — смеси растворов I и II; 4 — центров II смеси; 5, 6, 7 — центров I смеси, измеренные при $\varphi_2 = 84^\circ, 37^\circ, 40^\circ$; 8 — спектр флуорометрической фазы смеси.

Для регистрации индивидуальных спектров по описанному способу мы использовали флуорометрическую установку ГОИ¹ [4], в оптическую схему которой между измеряемым образцом и фотоумножителем, введен дифракционный монохроматор с синхронным электромеханическим приводом. Выходное напряжение фазового детектора регистрируется самопишущим потенциометром ПС1-02.

Для проверки возможностей методики представлялось интересным провести измерения для системы с известными индивидуальными спектрами флуоресценции и длительностями свечения центров I и II. В качестве таковой мы взяли смесь этанольных растворов 3-ацетиламино-N-метилфталимида (I) и 3,6-диацетиламино-N-метилфталимида (II). Длительности свечения «чистого» раствора I — 2.25 нсек. ($\varphi_1 = 9^\circ$) и раствора II — 10.7 нсек. ($\varphi_2 = 37^\circ$). Спектры флуоресценции «чистых» растворов I ($\nu_{\text{max}} = 23\,400\text{ см}^{-1}$) и II ($\nu_{\text{max}} = 21\,700\text{ см}^{-1}$) и смешанного раствора,² измеренные при немодулированном возбуждении, и спектр флуорометрической фазы смешанного раствора приведены на рис. 1 (кривые 1, 2, 3 и 8 соответственно). Там же приведены спектры центров II (кривая 4) и I (кривая 5) смешанного раствора, измеренные фазовым методом при $\varphi_1 = 9^\circ$ и $\varphi_2 = 34^\circ$, определенных по спектру флуорометрической фазы при $\nu_1 = 25\,400\text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 18\,300\text{ см}^{-1}$.

Спектр центров II весьма хорошо совпадает со спектром раствора II, а спектр центров I хорошо повторяет спектр раствора I только с коротковолновой стороны, тогда как его длинноволновая сторона заметно занижена. Такой результат объясняется тем, что $\varphi_1 = 9^\circ$, определенная по спектру фазы, хорошо совпадает с фазой φ_1 «чистого» раствора I, а $\varphi_2 = 34^\circ$ на 3° меньше φ_2 из-за присутствия при $\nu = 18\,300\text{ см}^{-1}$ замет-

¹ Частота модуляции возбуждающего света 11.2 Мгц.

² Все спектры приводятся в записи на самописце без коррекции на спектральную чувствительность установки.

ной доли
ренный п
ного при

Таки
результат

Из

следует,

ния изме

с известн

а следов

центров д

мого изм

С другой

даемого с

жить опре

наблюдаем

двух тип

автоматич

спектров

с точки з

На р

ния спект

заморожен

цена в н.

По литера

должны с

типов: мо

спектр, и

смещенны

сительно

Индив

вая 2) и

положени

(14°) рав

максимуме

на его дл

агрегатов

мономеров

максимум,

дивидуаль

[1] Т. В. К

ко

[2] Т. В. К

ро

[3] А. М. Б

[4] А. М. Б

ро

[5] Т. Н.

Поглощ
ИК диапазо
хорошо опи
круговая ча
поглощения
должен уме

ной доли свечения центров I. И, действительно, спектр центров I (кривая 6), измеренный при $\varphi_2 = \varphi_2^0 = 37^\circ$, дает хорошее совпадение, а отклонение спектра, измеренного при $\varphi_2 = 40^\circ$, обратно по знаку отклонению при $\varphi_2 = 34^\circ$.

Таким образом, при точных величинах φ_1 и φ_2 описанный метод дает хорошие результаты.

Из приведенной совокупности спектров центров I, измеренных при различных φ_2 , следует, что при известном спектре центров одного типа, путем подбора φ до совпадения измеренного индивидуального спектра с известным, может быть определена фаза, а следовательно, и длительность свечения центров другого типа, недоступная для прямого измерения из-за наложения спектров. С другой стороны, сам факт получения ожидаемого спектра путем подбора φ может служить определенным доказательством того, что наблюдаемый спектр является суммой спектров двух типов центров. Заметим при этом, что автоматическая регистрация индивидуальных спектров делает метод подбора приемлемым с точки зрения трудоемкости.

На рис. 2 приведены результаты измерения спектров индивидуальных центров быстро замороженного до -196°C раствора антрацена в н-гептане (концентрация $2 \cdot 10^{-4}$ м/л). По литературным данным [5] в этом объекте должны существовать центры свечения двух типов: мономеров, имеющие квазилинейчатый спектр, и агрегатов с бесструктурным спектром, смещенным в длинноволновую сторону относительно спектра мономеров.

Индивидуальные спектры мономеров (кривая 2) и агрегатов (кривая 3) измерены в предположении, что фаза свечения мономеров (14°) равна фазе в самом коротковолновом максимуме ($\nu = 26\,200\text{ см}^{-1}$) суммарного спектра (кривая 1), а агрегатов — фазе на его длинноволновом краю (28°). Почти полное отсутствие структуры в спектре агрегатов и то, что небольшой перегиб на суммарном спектре образовал в спектре мономеров хорошо выраженный и закономерно расположенный (при $\nu = 21\,900\text{ см}^{-1}$) максимум, может рассматриваться как подтверждение правильности измерения индивидуальных спектров и предположения о двухкомпонентном характере свечения.

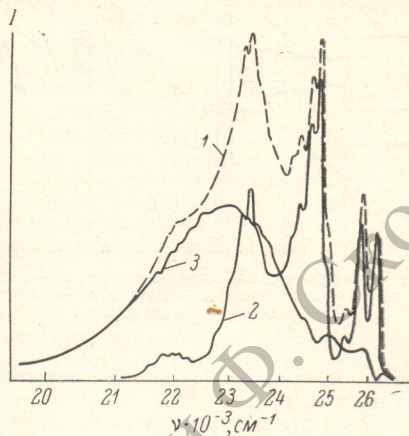


Рис. 2. Спектры флуоресценции раствора антрацена в н-гептане при -196°C , концентрация $2 \cdot 10^{-4}$ м/л.

1 — суммарный, 2 — мономеров, 3 — агрегатов.

Литература

- [1] Т. В. Веселова, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1340, 1965.
- [2] Т. В. Веселова, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 19, 78, 1965.
- [3] А. М. Бонч-Бруевич. УФН, 28, 85, 1956.
- [4] А. М. Бонч-Бруевич, И. В. Каразин, В. А. Молчанов, В. И. Широков. ПТЭ, № 2, 53, 1959.
- [5] Т. Н. Болотникова, Ф. И. Гуров. Опт. и спектр., 28, 182, 1970.

Поступило в Редакцию 13 апреля 1970 г.

УДК 535.34-14

ПОГЛОЩЕНИЕ СУБМИЛЛИМЕТРОВЫХ ВОЛН ПОЛЯРНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

В. Н. Аплеталин, В. В. Мериакри и Е. Е. Чигряй

Поглощающие свойства полярных жидкостей хорошо изучены как в ближнем ИК диапазоне, так и на радиочастотах. На волнах длиннее 4–8 мм их поведение хорошо описывается теорией Дебая [1]. Согласно этой теории, при $\omega\tau > 10$, где ω — круговая частота, а τ — время релаксации поляризации диэлектрика, коэффициент поглощения достигает предельного (максимального) значения, а при $\omega\tau > 50$ даже должен уменьшаться. Для большинства полярных жидкостей условие $\omega\tau \geq 10$ вы-